



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 10 450 A 1**

⑦ Aktenzeichen: 101 10 450.2
② Anmeldetag: 5. 3. 2001
④ Offenlegungstag: 19. 9. 2002

⑥ Int. Cl. 7:
C 09 D 5/08
C 09 D 4/02
C 09 D 175/06
C 09 D 5/24
B 32 B 15/08
C 23 F 15/00
B 05 D 3/06

DE 101 10 450 A 1

⑦ Anmelder:
Gros, Georg, 77728 Oppenau, DE

⑦ Erfinder:
gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤ UV-härtbares, schweißbares Beschichtungsgemisch auf Wasserbasis

⑥ Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Gemisch zum Aufbringen einer Korrosionsschutzschicht auf eine metallische Unterlage, enthaltend Wasser, mindestens ein in Wasser dispergierbares, radikalisch polymerisierbares Bindemittel, mindestens eine bei Einwirkung von aktinischer Strahlung Radikale bildende Verbindung, mindestens ein leitfähiges Pigment und mindestens eine nachvernetzende Verbindung.

Das Gemisch wird auf die metallische Unterlage aufgebracht und danach solange mit aktinischer Strahlung, vorzugsweise UV-Strahlung, einer solchen Intensität bestrahlt, dass eine feste, harte, zähe und korrosionsbeständige Schicht gebildet wird.

Das erfindungsgemäße Gemisch gestattet das Aufbringen organischer Beschichtungen mit hoher Leitfähigkeit auf metallische Substrate.

DE 101 10 450 A 1

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft einen schweißbaren Korrosionsschutzüberzug für eine metallische Unterlage, insbesondere ein Karosserieblech für die Automobilindustrie, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Gemischs.
- 5 [0002] Schweißbare Schutzüberzüge der genannten Art auf Basis anorganischer Pigmentpartikel und organischer Polymerer sind bekannt und zum Beispiel in der DE-C 34 12 234 beschrieben.
- [0003] In der EP-B 298 409 sind derartige Überzüge für Stahlblech beschrieben, die eine Schicht aus Kieselsäure und einer gehärteten organischen Matrix aufweisen, die durch thermische Vernetzung aus einem Epoxidharz und einem mehrwertigen Isocyanat erhalten worden ist.
- 10 [0004] In der EP-C 344 129 sind ähnliche Überzüge beschrieben, die durch Härten von Epoxidharzen mittels Aminen, Melaminen, Phenolharzen und dgl. erhalten werden.
- [0005] In der EP-A 761 320 werden beschichtete Stahlbleche beschrieben, die eine organische Schutzschicht tragen, die durch elektrolytische Polymerisation von ionogenen polymerisierbaren organischen Verbindungen aus wäßriger Lösung erzeugt worden ist.
- 15 [0006] In der EP-A 659 855 wird ein wäßriges Überzugsgemisch beschrieben, aus dem härtbare Rostschutzüberzüge abgeschieden werden können.
- [0007] Alle diese bekannten Überzugsgemische werden thermisch gehärtet, wodurch eine dauerhafte Resistenz gegen Chemikalien und Witterungseinflüsse sowie ein ausreichender Rostschutz erzielt werden. Die thermische Härtung weist den Nachteil eines hohen Energieverbrauchs auf.
- 20 [0008] Daher sind mit einem thermisch gehärteten organischen Überzug versehenen Stahlbleche nur in begrenztem Maße verformbar, was zum Beispiel durch Tiefziehen oder Abkanten erfolgt. Hierzu ist zumeist eine Behandlung mit Ziehöl erforderlich. Die erforderlichen hohen Härtungstemperaturen können zudem zu Gefügeveränderungen in der Unterlage führen.
- [0009] Die bekannten Beschichtungsgemische enthalten häufig Zinkpulver. Derartige Gemische neigen zu Korrosion, die zwischen der pigmentierten Schicht und der metallischen, gegebenenfalls verzinkten Unterlage einsetzt. Andererseits ist zur Erzielung einer schweißbaren Beschichtung ein Gehalt an leitfähigen Bestandteilen erforderlich.
- 25 [0010] Die WO 00/75250 des Anmelders offenbart ein UV-härtbares Beschichtungsgemisch mit Korrosionsschutzeigenschaften. Das Gemisch eignet sich insbesondere zur Beschichtung von Stahlband oder -blech, das verzinkt und/oder chromatiert wurde. Solche Materialien werden generell in der Automobilindustrie eingesetzt. Das Beschichtungsgemisch enthält ein polymeres organisches Bindemittel, eine niedermolekulare flüssige, radikalisch polymerisierbare Verbindung, eine bei Einwirkung von aktinischer Strahlung Radikale bildende Verbindung und als leitfähiges Pigment ein Oxid, Phosphat oder Phosphid von Eisen oder Aluminium oder Graphit-Glimmerpigmente. Das Bindemittel ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kondensationsharzen, Epoxyharzen, Poly(meth)acrylaten, Polyurethanen, Polyester und Polyethern, vorzugsweise epoxydierten Novolaken, Bisphenol-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukten und Veresterungsprodukten dieser Harze oder Polymeren mit (Meth)acrylsäure. Die radikalisch polymerisierbare Verbindung ist ein Gemisch von Verbindungen, von denen mindestens ein Teil mehr als eine polymerisierbare Gruppe im Molekül enthält, oder vollständig aus diesen besteht, vorzugsweise Estern einer α -, β -ungesättigten Carbonsäure, vorzugsweise Acryl- oder Methacrylsäure, mit einem zwei- oder mehrwertigen monomeren oder oligomeren Alkohol. Die Gemische sind vorzugsweise frei von organischen Lösungsmitteln und Wasser. Die erhaltenen organischen Überzüge sind nach der UV-Härtung gut verformbar, schweißbar und bieten einen hervorragenden Korrosionsschutz.
- 40 [0011] Während die Stahlbleche, für deren Beschichtung die vorstehend beschriebenen Mischungen entwickelt wurden, bis jetzt generell zum Erzielen einer höheren Korrosionsbeständigkeit chromatiert wurden, rückt man davon aus Umweltgründen mehr und mehr ab. Es wird davon ausgegangen, daß zumindest in der Automobilindustrie in naher Zukunft praktisch ausschließlich Bleche eingesetzt werden, die chromatfrei vorbehandelt wurden.
- 45 [0012] Derartige nicht chromatierte metallische Unterlagen, also beispielsweise Stahlbänder oder Stahlbleche, erfordern, wie sich nun gezeigt hat, in einigen Fällen eine höhere Dicke der auf ihnen angebrachten Schicht, um die gleiche Korrosionsbeständigkeit wie bei chromatierten Blechen zu gewährleisten. Die bis jetzt zur Verfügung stehenden Beschichtungsgemische sind häufig jedoch für die bei chromatierten metallischen Unterlagen notwendigen Schichtdicken ausgelegt. Dabei ist im Hinblick auf die Schweißbarkeit generell auch die Menge des vorhandenen leitfähigen Pigments entsprechend den bei chromatiertem Stahl notwendigen Schichtdicken bemessen. Die Leitfähigkeit läßt sich zwar prinzipiell einfach durch Zugabe einer größeren Menge an Pigment den bei hoher Schichtdicke anfallenden Anforderungen anpassen. Es treten jedoch Fälle auf, insbesondere bei hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften fein abgestimmten Beschichtungsgemischen, in denen die zum Erreichen der gewünschten Schweißbarkeit notwendige Menge an Pigment nicht mehr zugefügt werden kann. Gründe dafür können eine auf zu hohe Werte ansteigende Viskosität, die Verminderung der Reaktivität oder das Auftreten von Inhomogenitäten bis hin zur Klumpenbildung sein. In solchen Fällen ist ein Verändern der Zusammensetzung der Mischungen oft unvermeidlich.
- 55 [0013] Es besteht somit ein Bedarf an Beschichtungsgemischen, die neben den oben dargelegten erwünschten Eigenschaften UV-härtbarer Beschichtungsgemische das Erreichen hoher Schichtdicken mit guter Schweißbarkeit ermöglichen, ohne daß dabei gegebenenfalls die Rezepturzusammensetzung geändert werden muß.
- 60 [0014] Weiterhin werden von den Stahlherstellern insbesondere Beschichtungsgemische gewünscht, die ein vollständiges Behandeln und Beschichten des anschließend an die Weiterverarbeiter gelieferten Stahls oder Stahlblechs ohne Unterbrechung in einer Produktionseinheit ermöglicht. Bis jetzt werden die Stahlbänder und -bleche beim Hersteller nach Beendigung des Walzprozesses generell verzinkt bzw., falls erwünscht, chromatiert und anschließend auf Rollen aufgewickelt. Die so erhaltenen Rollen (Coils) werden dann zur Beschichtungseinheit transportiert, in der die Beschichtung aufgebracht wird. Das Transportieren zur Beschichtungseinheit sowie das Ab- und Aufwickeln der Rolle stellen unerwünschte, zu vermeidende Kostenfaktoren dar.
- 65 [0015] Erwünscht wird ein UV-härtbares Beschichtungsgemisch, das es ermöglicht, die Vorbehandlung und das Beschichten in einer einzigen Produktionseinheit durchzuführen (sogenanntes Inline-Verfahren). Dazu werden besondere

Anforderungen an die Härtebarkeit des Beschichtungsgemischs gestellt. Die Verzinkung eines Stahlblechs wird generell bei Geschwindigkeiten ab ca. 120 m/s durchgeführt. Um einen problemlosen Ablauf ohne Zwischenlagerung zu gewährleisten, muß die Beschichtung einschließlich der Härtung ebenfalls bei derartigen Geschwindigkeiten durchgeführt werden. Daher werden Beschichtungsgemische gefordert, die eine Beschichtung bei diesen hohen Geschwindigkeiten erlauben und bei denen die erhaltene Schicht eine ausreichende Härte aufweisen soll.

[0016] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, Beschichtungsgemische mit den oben erwähnten Eigenschaften bezüglich Schweißbarkeit und Härtebarkeit zur Verfügung zu stellen.

[0017] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Gemisch zum Aufbringen einer Korrosionsschutzschicht auf eine metallische Unterlage, enthaltend Wasser, mindestens ein in Wasser dispergierbares, radikalisch polymerisierbares Bindemittel, mindestens eine bei Einwirkung von aktinischer Strahlung Radikale bildende Verbindung, mindestens ein leitfähiges Pigment, und mindestens eine nachvernetzende Verbindung.

[0018] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Beschichtungsverfahren für eine metallische Unterlage, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das vorstehend beschriebene Gemisch auf die Oberfläche der Unterlage aufbringt und die aufgetragene Beschichtung solange mit aktinischer Strahlung solcher Intensität bestrahlt, daß eine feste, harte, zähe, korrosionsbetändige Schicht gebildet wird.

[0019] Das erfindungsgemäße Beschichtungsgemisch enthält Wasser. In diesem ist das radikalisch polymerisierbare Bindemittel dispergiert. Das Bindemittel muß eine geeignete Viskosität aufweisen. Es enthält weiterhin ungesättigte polymerisierbare Gruppen, die strahlungsinitiiert miteinander reagieren und ein unlösliches Netzwerk bilden können. Vorzugsweise ist das Bindemittel selbst ein Polymer. An diesem Polymer oder Präpolymer sind dann die erwähnten polymerisierbaren Gruppen vorhanden, die eine weitere Polymerisation ermöglichen.

[0020] Die in dem Bindemittel vorhandenen polymerisierbaren Gruppen sind ethylenisch ungesättigte Gruppen. Um eine möglichst gute Vernetzung und damit Unlöslichkeit und Resistenz der Schicht gegenüber Lösungsmitteln, Chemikalien und Witterungseinflüssen zu erzielen, sollte mindestens ein Teil des erfindungsgemäß verwendeten Bindemittels zumindest zwei polymerisierbare Gruppen enthalten. Bevorzugte ethylenisch ungesättigte Gruppen sind von α -, β -ungesättigten Carbonsäuren abgeleitet. Diese Carbonsäure kann beispielsweise als Ester an das Bindemittel gebunden sein. Bevorzugte α -, β -ungesättigte Carbonsäuren sind Acryl- und Methacrylsäure.

[0021] Geeignete Bindemittel sind in Wasser dispergierbare Epoxyharze, Polyurethane und Polyester, vorzugsweise Epoxyacrylate, Urethanacrylate und acrylathaltige Polyester, insbesondere Epoxyacrylate, Urethanacrylate und acrylhaltige Polyester, die freie OH-Gruppen aufweisen.

[0022] Derartige Polymere sind dem Fachmann bekannt, ebenso wie dazu ähnliche oder davon abgeleitete Polymere, die ebenfalls in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können.

[0023] Ein wichtiges Merkmal des erfindungsgemäßen Beschichtungsgemischs ist die nachvernetzende Verbindung. Sie dient dazu, eine vollständige Aushärtung des erfindungsgemäßen Gemischs nach der UV-Härtung zu erreichen. Aufgrund dieser Nachvernetzung ist es möglich, die Bandgeschwindigkeit bei der UV-Härtung deutlich zu erhöhen, im allgemeinen um ca. 30 bis 40%, bei gleichbleibender Lampenleistung.

[0024] Die nachvernetzende Verbindung bewirkt eine Nachhärtung des Beschichtungsgemischs durch eine thermisch ausgelöste Reaktion. Nach der Beschichtung der metallischen Unterlagen gefolgt von einer Wärmebehandlung zum Abdampfen des Wassers und der UV-Bestrahlung weist die metallische Unterlage eine Temperatur bis ca. 80°C auf. Dabei tritt die Nachvernetzung ein.

[0025] Die nachvernetzende Verbindung wird im allgemeinen so ausgewählt, daß diese mit Verbindungen oder Funktionen reagiert, die in dem erfindungsgemäß verwendeten Bindemittel vorhanden sind oder von diesem bei der UV-Härtung abgegeben werden. Die Verbindungen oder Funktionen können auch solche sein, die der erfindungsgemäß eingesetzten Bindemittelformulierung vorhanden sind, etwa um eine erwünschte Löslichkeit oder Viskosität einzustellen. Die Verbindungen oder Funktionen können auch zusätzlich dem Beschichtungsgemisch oder die Bindemittelformulierung zugegeben werden, um die Nachvernetzung zu ermöglichen.

[0026] Ein wichtiges Kriterium der nachvernetzenden Verbindung ist deren Dispergierbarkeit in Wasser.

[0027] Beispiele für bevorzugte nachvernetzende Verbindungen umfassen Isocyanate und Isocyanurate. Diese können auf der Basis 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI), 4,4'-Methylenbis(phenyl)isocyanat (MDI) oder Hexamethylen-diisocyanat (HDI) oder HMDI beruhen. Vorzugsweise werden Isocyanate und Isocyanurate auf HDI-Basis verwendet.

[0028] Ein Beispiel für Funktionen und Verbindungen, die mit der erfindungsgemäß eingesetzten nachvernetzenden Verbindung in der Nachhärtung reagieren, sind Hydroxylfunktionen, etwa in mehrwertigen Alkoholen, Polyetheralkoholen oder Polyesteralkoholen. Die Alkohole, Polyetheralkohole und Polyesteralkohole sind vorzugsweise oligomerer oder polymerer Natur.

[0029] Die Hydroxylfunktionen sind vorzugsweise chemisch an das Bindemittel gebunden, beispielsweise direkt oder über das organische Gerüst der vorstehend erwähnten Alkohole.

[0030] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Bindemittel, das über freie Hydroxylfunktionen verfügt, mit einem Isocyanat oder Isocyanurat als nachvernetzender Verbindung umgesetzt. Insbesondere wird dabei ein hydroxylgruppenhaltiges Polyurethan als Bindemittel eingesetzt. Diese Polyurethane können, wie vorstehend erwähnt, auf Basis TDI, MDI oder HDI sein, vorzugsweise sind sie auf HDI-Basis.

[0031] Die erfindungsgemäße Vernetzung der OH-haltigen Bindemittel mit der nachvernetzenden Verbindung bewirkt weiterhin eine Erhöhung der Korrosionsschutzwirkung der erhaltenden Beschichtung. Die freien Hydroxylgruppen wirken oftmals sogar korrosionsfördernd. Nach Vernetzung liegen keine freien OH-Gruppen mehr vor, wodurch die korrosionsfördernde Wirkung beseitigt wird.

[0032] Unter aktinischer Strahlung ist solche Strahlung zu verstehen, deren Energie zur Aktivierung des Polymerisationsinitiators ausreicht. Sie sollte normalerweise mindestens die Energie bzw. die Frequenz des sichtbaren Lichts haben. Bevorzugt wird kurzwelliges sichtbares oder ultraviolettes Licht (UV-Licht). Naturgemäß ist jede Strahlung kürzerer Wellenlänge, also höherer Energie, ebenfalls geeignet. So kann z. B. auch Elektronenstrahlung eingesetzt werden, bei der kein Einsatz eines Fotoinitiators erforderlich ist.

- [0033] Als Verbindungen, die unter Bestrahlung Radikale bilden, insbesondere Photoinitiatoren, sind vor allem solche geeignet, die eine starke Absorption im Spektralbereich der eingesetzten Strahlung, insbesondere des nahen ultravioletten oder kurzwelligen sichtbaren Lichts, also etwa im Wellenlängenbereich von 180 bis 700 nm, aufweisen. Geeignet sind vor allem aromatische Carbonylverbindungen und deren Derivate, wie Chinone, Ketone und deren Ketale, zum Beispiel Benzildimethylketal, Benzoin, substituierte Benzoin- und Benzoinether, α -Aminoketone; ferner mehrkernige Heterocyclen, wie Acridine, Phenazine und deren Substitutionsprodukte sowie substituierte Phosphinoxide, zum Beispiel Bisacylphosphinoxide.
- [0034] Um eine vorzeitige Polymerisation der Beschichtungsgemische zu verhindern, enthalten diese gewöhnlich kleine Mengen an Polymerisationsinhibitoren, zum Beispiel Hydrochinon und dessen Derivate und tert.-Butylphenole. Derartige Inhibitoren sind normalerweise bereits in allen käuflichen polymerisierbaren Verbindungen enthalten.
- [0035] Die Gemische enthalten normalerweise ferner Beschichtungshilfsmittel, zum Beispiel oberflächenaktive Substanzen, insbesondere Polysiloxane, Silane und siliciumfreie oligomere oder polymere Tenside. Sie können ferner Haftvermittler, Korrosionsinhibitoren, Farbstoffe und Farbpigmente enthalten.
- [0036] Ein weiterer wichtiger Bestandteil sind anorganische Pigmente, insbesondere Korrosions- oder Rostschutzpigmente, zum Beispiel Oxide, Phosphide oder Phosphate von Eisen oder Aluminium, und andere leitfähige Pigmente, zum Beispiel Graphit-Glimmerpigmente. Bevorzugt sind Eisenphosphid und magnetisierbares Eisenoxid. Die Pigmente können allein oder als Gemisch eingesetzt werden.
- [0037] Die Mengenanteile der Bestandteile der Beschichtungsmischung liegen innerhalb der folgenden Bereiche:
 Wasser im allgemeinen: 10 bis 50, bevorzugt 15 bis 40, insbesondere 20 bis 30 Gew.-%.
 Bindemittel: im allgemeinen 10 bis 30, bevorzugt 15 bis 25, insbesondere 17 bis 23 Gew.-%.
 Pigment: im allgemeinen 30 bis 55, bevorzugt 35 bis 53, insbesondere 40 bis 48 Gew.-%.
 nachvernetzende Verbindung: im allgemeinen 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 10, insbesondere 3 bis 6 Gew.-%.
 Photoinitiator: im allgemeinen 1 bis 60, bevorzugt 2 bis 24, insbesondere 2,5 bis 3,5 Gew.-%.
 Additive: im allgemeinen 0,1 bis 4, vorzugsweise 0,3 bis 3, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%.
- [0038] Die Beschichtungsgemische werden im allgemeinen durch Vermahlen der unlöslichen Pigmentpartikel mit den übrigen, löslichen Bestandteilen zu einer homogenen viskosen Masse hergestellt. Die Viskosität sollte in einem Bereich liegen, der ein gleichmäßiges Aufbringen zu einer dünnen, etwa 5 bis 25, vorzugsweise 10 bis 20 μ m dicken Schicht erlaubt.
- [0039] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsgemische können einkomponentig, also in Form eines Gemischs aller notwendigen Bestandteile vorliegen. Es ist bevorzugt, die erfindungsgemäßen Beschichtungsgemische zweikomponentig zur Verfügung zu stellen. Die erste Komponente (Komponente A, Stammlack) enthält alle Bestandteile bis auf die nachvernetzende Verbindung, die zweite Komponente (B) enthält diese nachvernetzende Verbindung. Die Komponente B wird vor der Verarbeitung in die Komponente A eingebracht und innig mit dieser vermischt.
- [0040] Die Viskosität kann durch Wahl der Art und Menge vor allem des Bindemittels und der Wassermenge eingestellt werden. Sie liegt im allgemeinen im Bereich von 500 bis 5000 mPas.
- [0041] Die zu beschichtende metallische Unterlage ist bevorzugt ein Band oder ein Blech, das zumeist aus Stahl besteht und eine Dicke im Bereich von etwa 0,2 bis 1,6 mm hat.
- [0042] Insbesondere wird ein Band oder Blech verwendet, das zur Herstellung von Automobilen geeignet ist. Die erfindungsgemäße Beschichtung kann auf die herkömmliche Weise aufgebracht werden. Dazu wird die Bandoberfläche normalerweise elektrolytisch oder feuerverzinkt und bzw. oder chromatiert. Es können auch Bleche verwendet werden, die auf eine ähnliche Weise vorbehandelt wurde. Auch nicht vorbehandelte metallische Substrate können eingesetzt werden. Auf diese gegebenenfalls vorbehandelte Oberfläche wird dann die schweißbare Beschichtung gemäß der Erfindung aufgebracht. Generell ist das Band oder Blech auf Rollen, sogenannte Coils, aufgewickelt. Zum Aufbringen der erfindungsgemäßen Beschichtung wird das Coil abgewickelt, nach erfolgter Beschichtung dann wieder aufgewickelt. Das Aufbringen erfolgt zweckmäßig im kontinuierlichen Verfahren. Mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsgemisch ist es aber auch möglich, im sogenannten Inline-Verfahren zu arbeiten. Das Band oder Blech wird in der Produktionsstraße vorbehandelt – also elektrolytisch verzinkt oder feuerverzinkt und/oder chromatiert – und anschließend erfindungsgemäß beschichtet. Erst nach erfolgter Beschichtung wird das Band oder Blech zu Coils aufgewickelt. Selbstverständlich kann auch nicht vorbehandeltes Metall erfindungsgemäß beschichtet werden.
- [0043] Bei der erfindungsgemäßen Beschichtung durchläuft das Band eine Beschichtungs- und danach eine Härtingsstation. Die Beschichtung kann durch Besprühen, durch Schlitzdüsen oder durch Walzen erfolgen. Die Walzenbeschichtung wird im allgemeinen bevorzugt. Die Beschichtung erfolgt vorzugsweise bei Raumtemperatur oder bei leicht darüberliegender Temperatur, d. h. bei Temperaturen im Bereich von etwa 20 bis 40°C, wobei das Material und das Substrat vorzugsweise eine Temperatur von 20 bis 30°C aufweisen. Die Mischung wird so aufgetragen, daß die resultierende Trockenschichtdicke 4 bis 12, vorzugsweise 5 bis 10 μ m beträgt.
- [0044] Nach der Beschichtung erfolgt das Abdampfen des Wasseranteils im Umluftofen im allgemeinen bei 30 bis 80°C Substrattemperatur, vorzugsweise bei 40 bis 60°C, in einem Zeitraum im allgemeinen von 3 bis 20 sec., vorzugsweise von 5 bis 15 sec., um die anschließende UV-Härtung zu gewährleisten.
- [0045] Nach dem Abdampfen erfolgt die Härtung vorteilhaft im Durchlauf durch eine Härtungsstation. Dort wird das Band gegebenenfalls unter einer Inertgasatmosphäre, wie zum Beispiel Stickstoff, und in einem Abstand von wenigen Zentimetern unter einer Strahlungsquelle hindurchgeführt, die vorzugsweise der gesamten Breite des Bands entspricht. Die Bandgeschwindigkeit ist abhängig von Schichtdicke, Lichtempfindlichkeit der Schicht, Lampenabstand und Lampenleistung. Sie ist weiter davon abhängig ob die Bestrahlung in Luft oder aber in Stickstoff erfolgt. Sie kann nach Wunsch durch Anbringen von zwei oder mehreren hintereinanderliegenden Strahlungsquellen beschleunigt werden. Es können mit dem erfindungsgemäßen Gemisch Bandgeschwindigkeiten bis zu 200 m/min erreicht werden. Bevorzugte Bandgeschwindigkeiten liegen im Bereich von 120 bis 140 m/min. Als Strahlungsquellen werden bevorzugt UV-Lichtquellen, wie Gasentladungslampen, Xenonlampen oder Natriumdampflampen eingesetzt, die Emissionsmaxima im Spektralbereich von etwa 180 bis 700, insbesondere im Bereich von 200 bis 600 nm und eine Lampenleistung von 160

bis 240 Watt/cm² aufweisen. Auch Lampen, die im wesentlichen im kurzwelligen sichtbaren Bereich von etwa 400 bis 550 nm emittieren, können eingesetzt werden. Grundsätzlich kann auch Strahlung höherer Energie, zum Beispiel Elektronenstrahlung, zur Härtung eingesetzt werden. Die Bestrahlung erfolgt, ebenso wie die Beschichtung, bei Umgebungstemperaturen, die nicht wesentlich oberhalb Raumtemperatur, also im allgemeinen nicht oberhalb etwa 50°C liegen. Die bestrahlte Schichtoberfläche erreicht dabei Temperaturen bis zu etwa 80°C.

[0046] Bei diesen Substrattemperaturen von im allgemeinen 30 bis 80°C, vorzugsweise 40 bis 60°C, tritt die zusätzliche, erfindungsgemäße Nachvernetzung ein. Es werden besonders korrosionsschützende, haftfeste und sehr gut umformbare Schichten erzielt.

[0047] Die Schichtzusammensetzung und die Härtungsbedingungen sind in jedem Fall so zu wählen, daß eine harte, feste, korrosionsresistente Schicht erhalten wird, die aber ausreichend zäh ist, so daß eine Verformung der Unterlage, zum Beispiel des Stahlblechs, ohne Sprödungsrisse in der Korrosionsschutzschicht gewährleistet ist.

[0048] Die Verarbeitung der Korrosionsschutzschicht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ermöglicht eine breite Variation der Schichtdicke innerhalb des oben angegebenen Bereichs. Die Schicht haftet fest und dauerhaft auf der Unterlage; sie kann in üblicher Weise, zum Beispiel durch kationische Tauchlackierung, überlackiert werden und weist eine glatte, gleitfähige Oberfläche auf. Bei einer Dicke der gehärteten Schicht von 4 bis 12 µm, vorzugsweise 5 bis 10 µm, werden 700 bis 1200 Schweißpunkte je Elektrode erreicht, in Abhängigkeit von Substrat.

[0049] Die erfindungsgemäß erhaltenen korrosionsgeschützten Bleche ("coil-coated steel") werden dann zum Weiterverarbeiter, in der Regel dem Automobilhersteller, transportiert. Sie können dort zwischengelagert werden.

[0050] Die Bleche werden wieder abgewickelt und je nach Bedarf gestanzt, umgeformt und verschweißt oder verklebt. Aufgrund der Eigenschaften des erfindungsgemäßen Beschichtungsgemischs wird eine sehr gute Umformbarkeit – sowohl mit als auch ohne Ziehöl – und Schweißbarkeit erreicht. Nach erfolgter Beschichtung werden die Teile je nach Bedarf weiterbehandelt, z. B. alkalisch gereinigt und weiter beschichtet, beispielsweise durch kationische Tauchlackierung.

[0051] Das erfindungsgemäße Gemisch ermöglicht das Einbringen hoher Pigmentkonzentrationen in die daraus erhältlichen Beschichtungen. Dies ist mit herkömmlichen Mischungen häufig nicht möglich. Durch den hohen Anteil Pigment wird auch bei hohen Schichtdicken eine gute Schweißbarkeit erreicht. Dies ist insbesondere bei der Beschichtung von chromatfrei vorbehandelten metallischen Unterlagen, beispielsweise Stahlbändern und -blechen, von Vorteil. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsgemische eignen sich daher besonders zur Beschichtung von Stahlbändern und -blechen, die chromatfrei vorbehandelt und elektrolytisch verzinkt oder feuerverzinkt wurden, gegebenenfalls aber auch nicht verzinkt sind. Weiterhin gestatten die erfindungsgemäßen Gemische durch die Nachhärtung eine hohe Bandgeschwindigkeit bei der Beschichtung des metallischen Substrats.

[0052] Durch die Nachhärtung wird auch die Installierung zusätzlicher UV-Lampen unnötig, was oft zum Erreichen hoher Bandgeschwindigkeiten durchgeführt wird. Die Energiebilanz wird somit günstiger.

[0053] Die folgenden Beispiele 1 bis 4, die in der Tabelle wiedergegeben sind, erläutern bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens. Mengenangaben und Mengenverhältnisse sind dabei – wenn nichts anderes angegeben ist – in Gewichtseinheiten zu verstehen. Die Mengen sind in Gewichtsteilen (GT) angegeben.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60

Zusammensetzung	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel 1
1. Polyurethandispersion (radikalisch härtend) 42,5 %-ig in Wasser	47,500	45,000	52,500	52,500	55,000
2. Polyfunktionelles Isocyanurat auf HDI-Basis	5,000	5,000	5,000	5,000	-
3. 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-keton	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500
4. Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphine oxide	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
5. Dipropylenglykolmonomethylether	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
6. Polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
7. Polyethermodifiziertes acryl/funktionelles Polydimethylsiloxan	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
8. Eisenphosphid	40,000	42,500	32,500	36,000	35,000
9. Magnetisierbares Eisenoxid	5,000	5,000	5,000	5,000	2,500
10. mit Kalziumionen modifiziertes Silicatpigment	1,500	1,500	2,000	-	-

11. Graphit	1,000	1,000	1,000	-	-
12. Hydrophobe Kie- selsäure	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250
13. Wasser	3,750	3,750	5,75	5,250	1,250

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

[0054] Mit den Gemischen gemäß den Beispielen 1 bis 4 sowie dem Vergleichsbeispiel 1 wurden chromatfrei vorbehandelte, feuerverzinkte und elektrolytisch verzinkte Bleche unterschiedlicher Zusammensetzung behandelt. Die entsprechenden Gemische wurden durch Walzen aufgetragen und anschließend mit jeweils zwei Hg- und Ga-dotierten Lampen bei einer Leistung von 160 W/cm und einer Bandgeschwindigkeit von 120 m/s gehärtet. Vor der UV-Härtung waren die beschichteten Bleche bei einer Substrattemperatur von 60°C über 10 bis 15 s getrocknet worden. Die nach der UV-Härtung erhaltenen Schichtdicken betrugen 6 bis 8 µm. Die Nachhärtung der Beschichtung erfolgte während des Abkühlens der Bleche über ca. 24 h, wobei die Substrattemperatur oberhalb von 40°C lag.

[0055] Während bei den mit den Gemischen gemäß der Beispiele 1 bis 4 beschichteten Blechen 40 Doppelhübe mit einem mit Methylethylketon getränkten Lappen notwendig waren, um eine Ablösung der Beschichtung zu erreichen, wurde bei der Beschichtung nach Vergleichsbeispiel 1 die Ablösung bereits nach 20 Doppelhüben beobachtet.

[0056] Bei der Salzsprühnebelprüfung nach DIN 5021 über 600 bis 1000 h wurde eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit bei den mit den erfindungsgemäßen Gemischen beschichteten Blechen beobachtet. Die Schweißbarkeit lag – je nach Substrat – bei 800 bis 1200 Schweißpunkten je Elektrode.

Patentansprüche

1. Gemisch zum Aufbringen einer Korrosionsschutzschicht auf eine metallische Unterlage, enthaltend Wasser, mindestens ein in Wasser dispergierbares, radikalisch polymerisierbares Bindemittel, mindestens eine bei Einwirkung von aktinischer Strahlung Radikale bildende Verbindung, mindestens ein leitfähiges Pigment und mindestens eine nachvernetzende Verbindung.

2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel eine ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält, die vorzugsweise von α -, β -ungesättigten Carbonsäuren abgeleitet ist, insbesondere von Acrylsäure oder Methacrylsäure abgeleitet ist.

3. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus in Wasser dispergierbaren Epoxyharzen, Polyurethanen und Polyestern, vorzugsweise Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten und acrylhaltigen Polyestern, insbesondere Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten und acrylhaltigen Polyestern, die freie OH-Gruppen aufweisen.

4. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die nachvernetzende Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus wasserdispergierbaren Isocyanaten, Isocyanuraten, vorzugsweise Isocyanaten und/oder Isocyanuraten auf Basis TDI, MDI, oder HDI, insbesondere auf Basis HDI.

5. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die nachvernetzende Verbindung ein Isocyanat oder Isocyanurat und das Bindemittel ein hydroxylgruppenhaltiges Urethanacrylat ist.

6. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das leitfähige Pigment ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus anorganischen Pigmenten, vorzugsweise Oxiden, Phosphiden und Phosphaten von Eisen und Aluminium und Graphit-Klimmerpigmenten, insbesondere Eisenphosphid und magnetisierbarem Eisenoxid.

7. Verfahren zum Aufbringen einer gleitfähigen Korrosionsschutzschicht auf eine metallische Unterlage, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6 auf die Oberfläche einer metallischen Unterlage, vorzugsweise ein Stahlband oder Stahlblech, insbesondere ein in der Automobilindustrie verwendetes Stahlband oder Stahlblech, aufbringt und die aufgebrachte Beschichtung solange mit aktinischer Strahlung einer solchen Intensität bestrahlt, daß eine feste, harte, zähe korrosionsbeständige Schicht gebildet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmischung zu einer Dicke von 5 bis 25 µm, vorzugsweise 10 bis 20 µm aufgebracht wird, und die resultierende organische Schicht eine Dicke von 4 bis 12 µm, vorzugsweise 5 bis 10 µm, aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die zu beschichtende Unterlage ein Stahlblech ist, daß zuvor verzinkt und/oder chromatiert wurde, vorzugsweise ein Stahlblech, das nicht chromatiert wurde.

10. Flexibles Metallblech, das elektrolytisch verzinkt oder feuerverzinkt und/oder chromatiert, vorzugsweise chromatfrei vorbehandelt ist, und eine darauf angebrachte organische Schicht aufweist, die nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9 erhältlich ist.